

塔河油田不同类型海相原油裂解动力学分析

马安来

(中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院,北京 100083)

摘要:应用黄金管热模拟方法研究了塔里木盆地塔河油田稠油、正常原油和高蜡原油 3 种不同类型海相原油热解过程的气态烃产率、碳同位素特征。塔里木盆地 3 种不同类型海相原油具有相似的生烃过程,随着热解温度的增高,甲烷产率不断增加, C_2-C_5 产率呈现先增加后降低的趋势。在生烃量上,高蜡原油具有最高的总气态烃产率,为 $464\text{mg/g}_{\text{油}}$,而稠油具有最低的气态烃产率,为 $316\text{mg/g}_{\text{油}}$ 。在同位素演化过程中, $\delta^{13}C_1$ 值先变小后变大, $\delta^{13}C_2$ 值和 $\delta^{13}C_3$ 值在温度大于 420°C 以后均呈现逐渐变大特征。使用 Kinetics 软件,计算了 3 种不同类型原油总气质量生成活化能。在频率因子为 $1.78 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 的前提下,3 个原油气体质量产率的活化能分布较窄,范围为 $56 \sim 66\text{kcal/mol}$ 。相比较而言,稠油总气体质量产率活化能分布范围最宽,主频活化能最低。使用原油动力学参数,根据油气藏破坏比例系数,计算塔里木盆地塔河原油作为油相保存的地质温度范围为 $178 \sim 206^\circ\text{C}$ 。塔中隆起中深 1 井中寒武统挥发性油藏的存在证实了上述结论。

关键词:原油裂解;动力学;原油稳定性;海相原油;稠油;正常原油;高蜡原油;塔里木盆地

中图分类号:TE132.4

文献标志码:A

文章编号:1672-1926(2015)06-1120-09

引用格式:Ma Anlai. Kinetics of oil-cracking of different types of marine oils from Tahe Oilfield, Tarim Basin, NW China[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(6): 1120-1128. [马安来. 塔河油田不同类型海相原油裂解动力学分析[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(6): 1120-1128.]

0 引言

原油稳定性一直是地球化学界研究的热点之一^[1-2]。早期研究认为原油稳定性相对较差,Quigley 等^[3]认为绝大多数的原油生成温度为 $100 \sim 150^\circ\text{C}$,天然气生成温度为 $150 \sim 220^\circ\text{C}$ 。在封闭体系中,原油裂解起始温度为 150°C 。20 世纪 90 年代中后期,北海和墨西哥湾等地不断发现 $175 \sim 200^\circ\text{C}$ 高温油藏,而油藏中的原油并未受到热降解作用^[4-5]。自然界高温油藏的不断发现使得石油在 160°C 开始大规模裂解,在 200°C 完全转化为湿气和焦沥青的观点受到了严重挑战。

Pepper 等^[6]认为前人高估了原油裂解程度,原油的裂解温度与生成原油的烃源岩质量密切相关。Schenk 等^[7]研究了不同类型原油的裂解特征,认为

在缺少储层沥青和矿物的情况下,当温度低于 160°C 时,任何物性的原油在不同加热速率下,油藏不会发生严重的裂解。国内 Wang 等^[8-9]、田辉等^[10]、李贤庆等^[11-12]、何坤等^[13]、朱光有等^[14]研究了塔里木盆地稠油、正常原油的裂解动力学特征,但缺乏对不同类型原油的对比研究。

一些学者研究了压力对单体化合物的影响,Fabus 等^[15]认为在低压阶段 $(20 \sim 40) \times 10^5 \text{ Pa}$,压力加速了 nC_6 和 nC_7 裂解,而在高压阶段,压力抑制了 nC_6 和 nC_7 裂解作用。Behar 等^[16]认为在 $(120 \sim 400) \times 10^5 \text{ Pa}$ 条件下,压力增强了 nC_{25} 的裂解,在 $(400 \sim 800) \times 10^5 \text{ Pa}$,压力抑制了 nC_{25} 的裂解,使得裂解速度降低到 $120 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的水平。但是 Jackson 等^[17]认为在 $(120 \sim 600) \times 10^5 \text{ Pa}$ 的压力范围内,压力对 nC_{16} 的裂解一直具有抑制作用。Al Darouich

收稿日期:2014-10-28;修回日期:2014-11-28.

基金项目:国家重点基础发展规划(“973”)项目(编号:2012CB214800;2005CB422108);中国石化科技部项目(编号:P07021);国家科技重大专项(编号:2011ZX05005;2008ZX05005)联合资助.

作者简介:马安来(1969-),男,安徽淮南人,副教授,博士,主要从事油气地球化学和成藏机理研究. E-mail:maal.syky@sinopec.com.

等^[18]对轻质芳烃进行了高压热裂解实验,压力大于 100×10^5 Pa时,压力增加降低了轻质芳烃中不稳定分子的热裂解,以及一些新生的重质化合物的二次裂解。将轻质芳烃的裂解结果应用于北海 Elgin 高温高压油气藏中,显示压力对这些芳烃的热裂解抑制效应约为 8°C 。目前普遍认为高压抑制了原油裂解。

早期采用正构烷烃单体化合物的裂解实验研究原油的稳定性^[15-16]。对芳烃化合物的裂解实验是在20世纪80年代后期陆续开展,与正构烷烃裂解活化能和频率因子相比较,芳烃的活化能和频率因子普遍要低^[19-20]。在裂解动力学模型方面,早期使用的原油组分动力学模型仍是目前商业化软件中广泛采用的动力学模型。将原油划分为若干组分相似的大类,如 Kuo 等^[21]将原油划分为 C_1 、 C_2 、 C_3 — C_5 、 C_6 — C_{14} 、稳定的芳烃、 C_{15+} 饱和烃、 C_{15+} 芳烃、胶质、沥青质和焦沥青等。Domine 等^[22]最早使用地球化学条件下的自由基反应模型机理来检测储层中烃类的稳定性,Domine 等^[23]认为成熟原油在 $240 \sim 260^\circ\text{C}$ 仍保持稳定,稳定性取决于原油组成。在一般盆地的条件下,原油向天然气的裂解基本上是不可能发生的。

随着塔里木盆地油气勘探向深部开展,深层寒

武系油气勘探前景日益引起业界的关注。中国石化西北油田分公司在阿克库勒隆起上钻探的塔深1井为亚洲最深钻井,该井在 $8\,406 \sim 8\,408\text{m}$ 的寒武系白云岩储层中氯仿浸泡获得少量液态烃,大于 $8\,000\text{m}$ 的深层仍发育良好的白云岩储层。深层石油的勘探下限引起广大学者的关注。本文选择塔里木盆地塔河油田不同类型原油(稠油、正常原油和高蜡原油),采用黄金管热模拟实验技术,根据 Kinetic 软件,获取不同类型原油的气体生成动力学参数,研究不同类型原油油藏温度保存界限。

1 样品与实验

1.1 样品

样品选择塔里木盆地塔河油田 T915 井三叠系正常原油、T901 井奥陶系高蜡原油和 T740 井奥陶系稠油。3个样品的基础地球化学数据见表1。T740 井奥陶系稠油遭受明显的生物降解作用,硫含量在 2.29% 为高硫原油。这3个原油虽然在原油物性具有较大的差异,但是在生物标志化合物组成上具有相似性,为同源的产物。物性的差异是由于成藏时间不同、成藏后所遭受的二次蚀变作用不同所致。

表1 原油动力学实验样品
Table 1 Characteristic of the experimental oils

井号		T915	T901	T740
井深/m		4 603~4 606	5 820~5 875	6 260~6 290
层位		T _{2a}	O _{2yj}	O _{2yj}
密度/(g/cm ³)		0.908 0	0.857 5	0.972 3
黏度/(mPa·s)		79.86	14.84	1 055.37
含蜡量/%		11.83	29.67	6.42
含硫量/%		1.63	0.20	2.29
原油元素 组成/%	H	12.14	13.51	9.97
	C	85.52	85.84	65.30
	N	0.29	n. d.	0.41
	S	1.73	0.57	2.05
	O	0.32	0.08	22.27
原油族组成 /%	饱和烃	48.99	67.34	35.40
	芳香烃	32.68	7.10	41.69
	非烃	18.33	25.56	22.91
	沥青质	6.15	3.91	19.07
分子地球化学 参数	C ₂₇ 20R	37	47	34
	C ₂₈ 20R	18	14	14
	C ₂₉ 20R	45	39	52
	C ₂₉ 20S/(20S+20R)	0.53	0.54	0.52
	Ts/(Ts+Tm)	0.47	0.87	0.26

1.2 实验方法

采用有压力的黄金管封闭体系生烃动力学实验装置^[8-14],生烃热解温度范围为 300~620℃。将原油样品(10~30mg)在氩气保护下封入黄金管(长度 40mm,直径 4.5mm),黄金管分别放置于高压釜中。通过高压泵对高压釜充水,从而对样品施加压力。利用压力传感器调节,使生烃热解实验的压力维持在 50MPa。利用程序升温(升温速率为 20℃/h 和 2℃/h)对高压釜加热,加热到事先设定的温度点。高压釜的温度与压力采用计算机程控技术,温度误差在 0.1℃,压力误差小于 1MPa。

生烃热解实验完成后,将黄金管取出高压釜,对黄金管内的热模拟气体成分进行 GC 分析。热模拟气体由真空集气泵收集,其成分分析在 HP5890 II 型 GC 仪上完成,内标法定量,误差小于 1%。GC 条件:采用 Poraplot Q 型色谱柱(30m×0.25mm×0.25 μ m),用氦气作载气;升温程序:初始温度 50℃,恒温 2min,再以 4℃/min 的速率升至 180℃,恒温 15min。

气体各组分碳同位素分析在 Isochrom II 型 GCIRMS 同位素质谱仪上完成,要求 2~3 次的分析误差不大于 $\pm 0.3\%$ (PDB,下同)。采用 Poraplot Q 型色谱柱(30m×0.32mm×0.25 μ m),用氦气作载气;升温程序:初始温度 50℃,恒温 3min,再以 4℃/min 的速率升至 150℃,恒温 8min。

2 实验结果

2.1 不同类型原油裂解生气量

图 1 是塔河油田 3 种类型原油在 2 种不同的升温速率(2℃/h、20℃/h)条件下生成 C₁—C₅、甲烷和 C₂—C₅ 气态烃质量产率随热解温度的实验测试结果。

(1)3 种类型海相原油产气质量产率与热解温度、升温速率密切相关。总体来说,随着热解温度的增高(或热演化程度的增高),甲烷的质量产率不断增加。慢速升温速率条件下(2℃/h),原油热解生成甲烷的产率要高于快速升温条件下(20℃/h)甲烷的产率。

(2)3 种类型原油都具有较高的产气性。T901 井奥陶系高蜡原油具有最高的产气量,表现出最好的产气性能,在慢速升温条件下,热解温度升到 602℃,累计甲烷产率为 464mg/g_油[图 1(a)];T915 井三叠系原油热解甲烷产率与 T901 井奥陶系原油相近,热解温度升至 603℃时,累计甲烷产率为

434mg/g_油[图 1(b)];T740 井奥陶系稠油具有最低的产率,热解温度升至 605℃时,累计甲烷产率为 316mg/g_油[图 1(c)]。

(3)3 种类型原油均可以生成一定数量的 C₂—C₅ 气态烃,大约在热解温度为 460~500℃时,C₂—C₅ 气态烃的产率达到最大值。T901 井奥陶系高蜡原油具有最高的 C₂—C₅ 气态烃产率,可以达到 388mg/g_油;T915 井三叠系原油 C₂—C₅ 气态烃产率与 T901 井奥陶系原油相近,最高产率为 346mg/g_油;T740 井奥陶系稠油具有最低的 C₂—C₅ 气态烃产率,产率为 212mg/g_油(图 1)。

2.2 C₁—C₃ 气态烃碳同位素特征

图 2 为塔里木盆地塔河油田不同类型原油裂解生成甲烷、乙烷和丙烷碳同位素的测试结果。从图中可以看出以下特征:

(1)塔河油田原油不论是稠油还是正常原油、高蜡原油还是中低蜡含量原油,其热解气中甲烷、乙烷和丙烷碳同位素均与热解温度、升温速率有着密切的关系。以甲烷碳同位素为例,当热解温度小于 400~420℃,快速升温条件下(20℃/h)甲烷碳同位素值比慢速升温条件下(2℃/h)高 0.3‰~2‰;热解温度大于 420℃,快速升温条件下甲烷碳同位素值比慢速升温条件下低 1‰~3‰。

(2)同一原油样品同一升温速率条件下,同一温度点,不论原油类型,均呈现 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3$ 的特征。

(3)从 3 种不同类型原油裂解甲烷碳同位素值来看,T740 井稠油在裂解过程中甲烷碳同位素值变化范围最小,范围为 -49.10‰~-39.21‰,而 T901 井高蜡原油在裂解过程中甲烷碳同位素值变化范围最大,范围为 -56.45‰~-39.54‰。随着热解温度的增高(或者热演化程度的增高),3 种原油热解气甲烷碳同位素呈现先逐渐降低,然后随着热解温度的继续增高而逐渐增大的特点,转折点对应的最高热解温度约为 400~420℃左右(图 2),相当于模拟实验测得 $R_0=1.5\% \sim 1.7\%$ 左右,这与国内外研究报道的甲烷碳同位素变化规律基本是一致的。与塔里木干酪根裂解气甲烷碳同位素转折点 371℃相比(2℃/h 的加热速率),原油裂解气甲烷碳同位素转折点晚于干酪根裂解气甲烷碳同位素转折点温度^[24]。

(4)当热解温度大于 400~420℃以后(相当于 $R_0=1.5\% \sim 1.7\%$),热解气甲烷碳同位素与热解温度(或等效 R_0)之间具有良好的相关性。

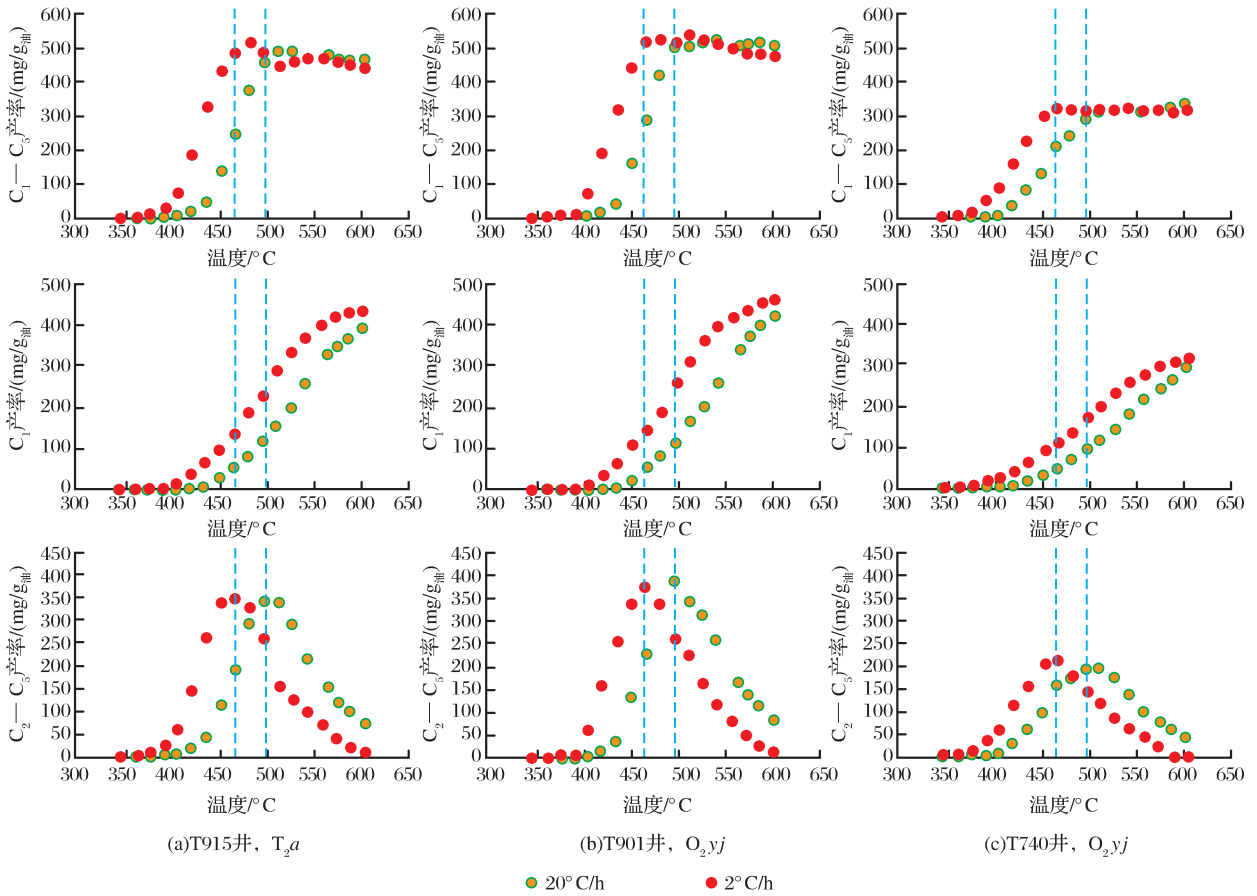


图1 塔里木盆地塔河油田不同类型海相原油生气特征

Fig. 1 Characteristic of gaseous hydrocarbon pyrolysed from different type oils from Tahe Oilfield, Tarim Basin

(5)当热解温度大于420℃以后,快速升温条件和慢速升温条件下,原油热解气 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值均随温度的升高而加大。相比之下,乙烷碳同位素值与热解温度之间的相关性较好。

(6)与干酪根裂解气甲烷碳同位素相比较,在热解温度相同的条件下,原油裂解气的甲烷碳同位素值远低于干酪根裂解气甲烷碳同位素值。以2℃/h升温速率为例,在同位素转折点之后,原油甲烷碳同位素值分布在-56.45‰~-37.69‰之间,而塔里木盆地干酪根甲烷碳同位素值则介于-44.69‰~-29.72‰,原因之一是从干酪根到油的转折过程中发生了一定程度的碳同位素分馏^[24]。

此外,由于大部分甲烷来自C₂-C₅重烃的裂解,在裂解阶段C₂-C₅重烃的碳同位素值要大于原油全油碳同位素值,因而生成的甲烷碳同位素组成偏轻^[24-25]。

2.3 C₁-C₅动力学参数模拟

运用Kinetics软件,对塔河油田的3种不同类型原油进行了生烃动力学计算^[8-14,26]。在Wa-

ples^[27]提出的频率因子为 $1.78 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 的前提下,3种原油气体质量产率的活化能分布较窄,范围为56~66kcal/mol(图3)。T915井三叠系正常原油活化能分布范围为59~61kcal/mol,主频活化能为61kcal/mol,T901井奥陶系高蜡原油的活化能分布范围为60~62kcal/mol,而T740井奥陶系稠油的活化能分布范围为56~66kcal/mol。相比较而言,稠油总气体质量产率活化能分布范围最宽,主频活化能最低。用获得的动力学参数可以很好地拟合实验结果。

3 塔里木盆地原油独立油相保存温度及地质实例

3.1 独立油相保存最高温度

地质体中原油热稳定性有2种含义:一是独立相原油消失的温度,即纯油藏的最大保存温度;二是原油完全消失的温度,即液态可动烃基本消失^[27-29]。Claypool等^[28]提出基于油气藏气油比与原油转化

率之间的关系:

$$C = GOR / (GOR + 3\ 000)$$

式中: C 为原油转化率, 也即被破坏的原油比例, GOR (气油比) 单位为 scf/bbl, 分母中的 3 000 单位为 scf/bbl, 相当于 $534\text{m}^3/\text{m}^3$ 。3 000scf/bbl 是假定的平

均值, 实际值取决于原油的密度和平均的分子量, 不同原油在裂解过程中产生的气体量不尽相同, 不同的 PVT 条件也能导致不同的相互溶解性的差异, 气体在生成后泄漏, 或者除原油裂解外, 气体还有其他的来源均会导致实际值偏离 3 000scf/bbl^[30-32]。

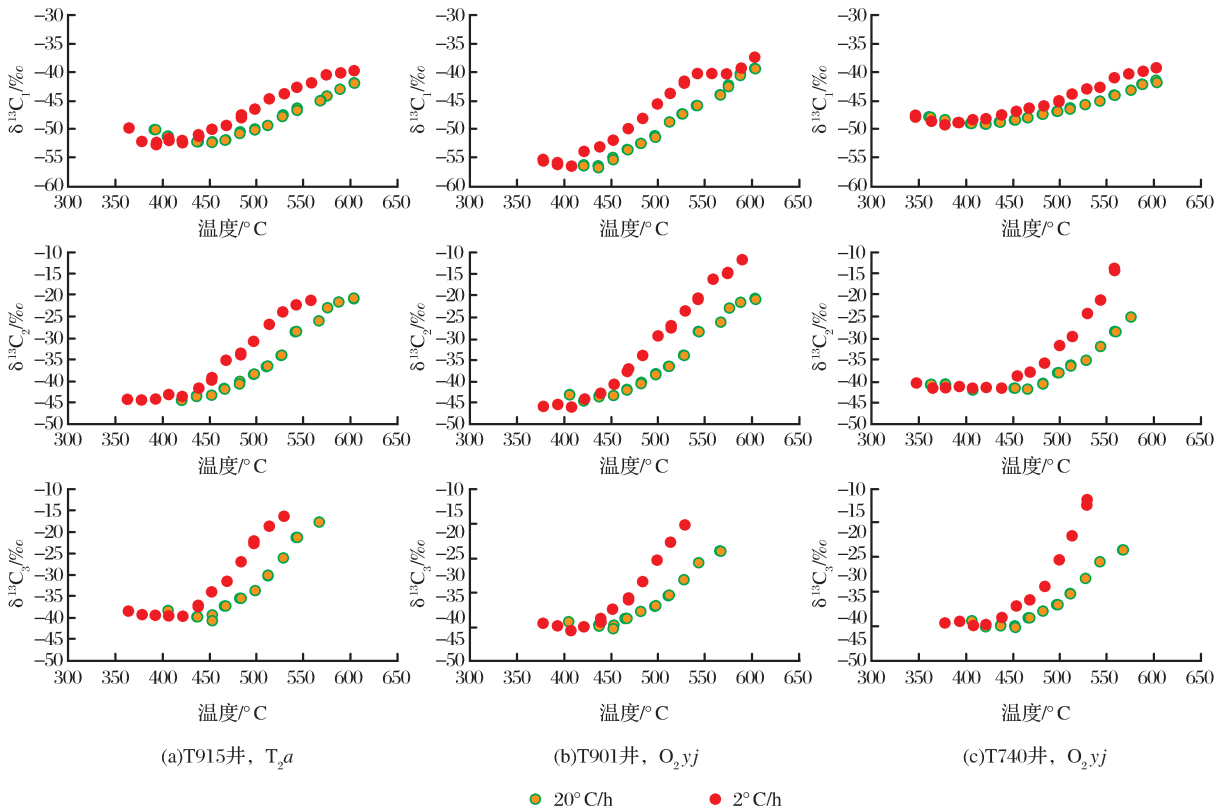


图2 塔里木盆地塔河油田不同类型海相原油裂解过程甲烷、乙烷、丙烷碳同位素特征

Fig. 2 Carbon isotopic characteristic of methane, ethane and propane pyrolysed from different type oils from Tahe Oilfield, Tarim Basin

McCain 等^[33]认为独立油相存在时, 原油破坏比例为 51%, 此时对应的 GOR 值为 $570\text{m}^3/\text{m}^3$, 而 Hunt^[34]认为独立油相存在时, 原油最大破坏比例为 62.5%, 此时对应的 GOR 值为 $891\text{m}^3/\text{m}^3$ 。值得注意的是按照上述的定义, 在所谓的独立液相消失的情况下, 仍有相当部分的油状分子能够存在, 当 $C > 62.5\%$ 时, 储层中独立液相消失。在这些情况下, 裂解涉及气相中的凝析油比例的变化, 气相中的重烃逐渐转变成气相大小的分子。

Waples 等^[27]使用频率因子为 $1.78 \times 10^{14}\text{s}^{-1}$, 高斯分布活化能 $E = 59\text{kcal/mol}$, $\sigma = 1.5\text{kcal/mol}$ 计算了原油作为独立油相存在的地质温度。虽然原油转化率存在 11.5% 差别, 但对应独立油相原油保存的地质温度仅有 3~4°C 的差别。

表 2、图 4 是使用本文 3 个原油 C_1-C_5 气体质

量产率动力学参数, 运用 Kinetics 软件计算了地质条件下独立油相保存的地质温度。

从表 2 中可以看出, 在一般的地质条件下, 独立油相存在的地质温度范围为 $178 \sim 206^\circ\text{C}$, 51% 和 62.5% 的原油转化率之间的差别导致地质温度之间的差别也仅在 2~6°C 之间。在 $0.5^\circ\text{C}/\text{Ma}$ 慢速加温条件下, 独立油相的保存温度为 $178 \sim 185^\circ\text{C}$, 而在 $10^\circ\text{C}/\text{Ma}$ 快速加温条件下, 独立油相保存温度为 $199 \sim 206^\circ\text{C}$ 。本研究计算的独立油相保存的地质温度与 Waples^[27] 的温度相差为 8~12°C, 而与田辉等^[10] 计算的温度相差为 4~8°C。这主要是取决于所使用的原油活化能的差异。Waples^[27] 认为对于古近系—新近系原油来说, 通常可以保存到 $188 \sim 190^\circ\text{C}$, 在沉积速率很快的情况下, 原油可以保存到 200°C 。

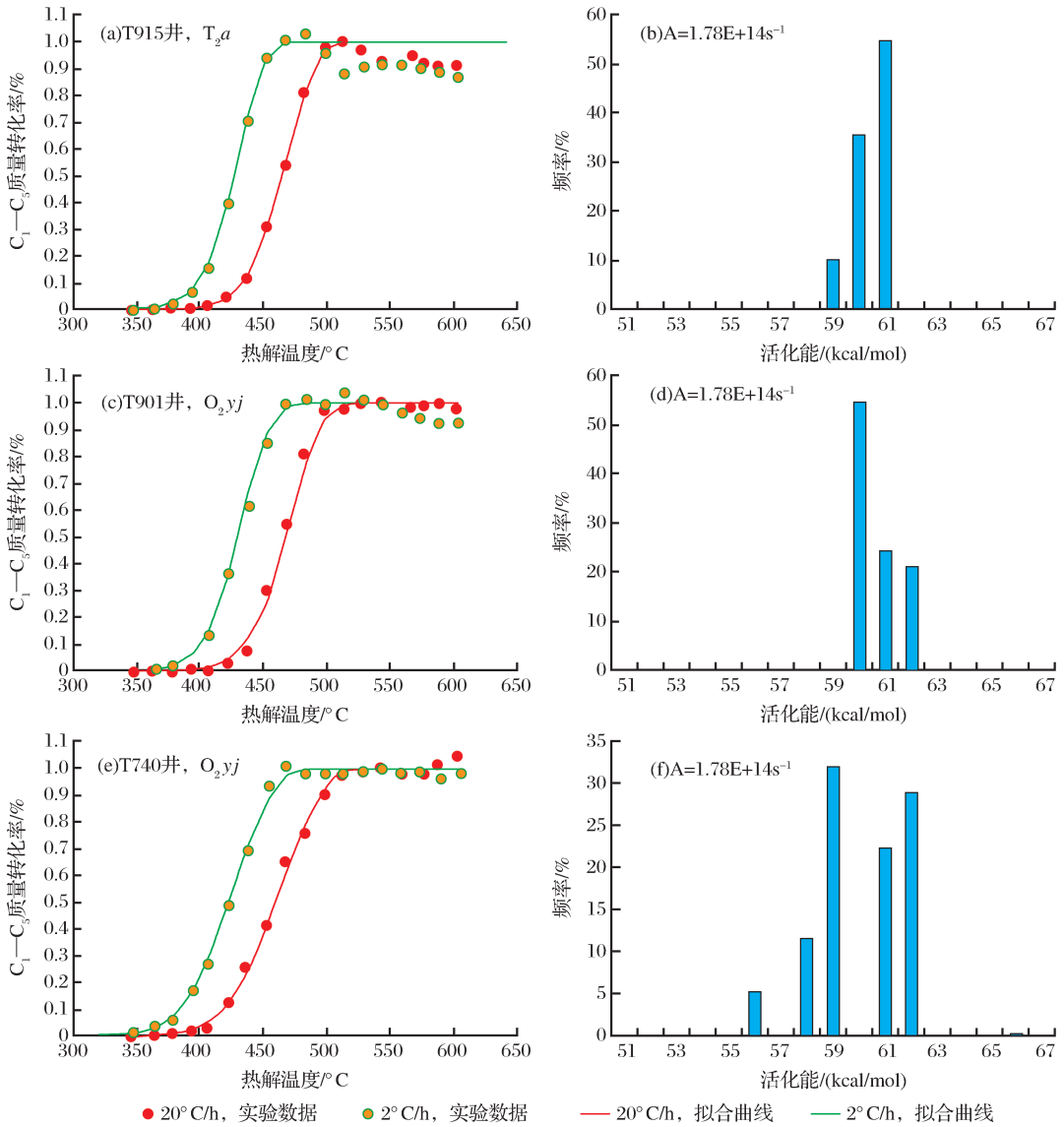


图3 塔里木盆地不同类型海相原油热解动力学参数

Fig. 3 The kinetic parameters of C₁—C₅ gas generation in mass of different type oils from Tahe Oilfield, Tarim Basin

表2 不同地质升温条件下独立油相存在的最大地质温度

Table 2 Maximum temperature for preservation of oil as a separate phase as a function of heating rate

升温速率 (°C/Ma)	独立油相保存的地质温度									
	使用 T901 井参数		使用 T915 井参数		使用 T740 井参数		Waples ^[27]		田辉等 ^[10]	
	C=51%	C=62.5%	C=51%	C=62.5%	C=51%	C=62.5%	C=51%	C=62.5%	C=51%	C=62.5%
0.5	183	185	182	184	178	184	170	173		
1	187	190	187	189	183	189	174	178		
2	192	195	191	194	188	193	79	182	184	187
5	198	201	197	200	194	200	185	188	188	194
10	203	206	202	205	199	205				

3.2 地质实例——塔中隆起中深1井寒武系盐下油气藏

2011年8月,中国石油在塔中隆起东部钻探中

深1井,2012年5月完钻,完钻深度6835m,完钻层位为前寒武系基底,该井在下寒武统肖尔布拉克组,获折日产天然气 $3 \times 10^4 \text{ m}^3$ 、水 34 m^3 ;中寒武统阿瓦

塔格组 2 次酸压测试共获得原油 110m³, 取得了寒武系盐下发现的重要苗头。2012 年 11 月, 为寻求工业性发现, 查明寒武系盐下储层特征, 实施了中深 1 井的侧钻井——中深 1C 井。2013 年中深 1C 井钻至 6 944m 完钻, 完钻层位为下寒武统肖尔布拉克组, 中深 1C 井经小型酸洗后, 油压约为 40MPa, 最高折日产气达 216 677m³, 最终定产 158 545m³[35]。

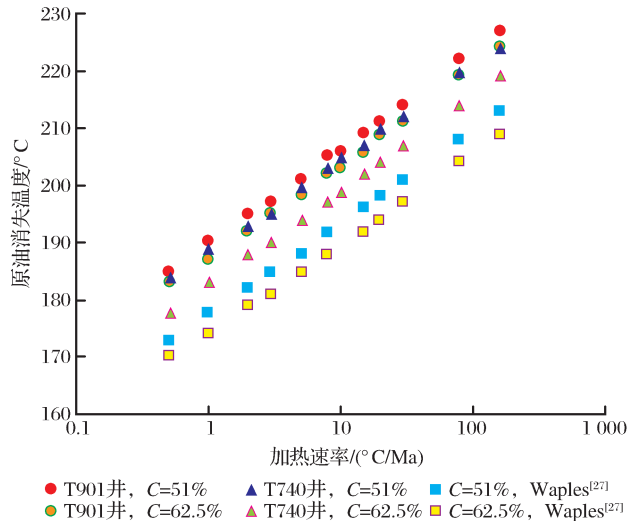


图 4 塔里木盆地不同类型海相原油油相消失温度
Fig. 4 Temperature at which liquid oil disappears as a separate phase for a range of possible geological heating rates

中深 1 井 2 套产层, 一是肖尔布拉克组下段, 温度为 165℃, 压力为 74~75MPa; 二是中寒武统阿瓦塔格组下段, 温度为 160℃, 压力恢复慢, 无法测量[35]。

中深 1 井下寒武统肖尔布拉克组天然气以烃类气体为主, 甲烷气占 78.3%, 非烃气体中 CO₂ 含量较高, 达 14.4%, N₂ 含量占 2.55%, 烃类气体干燥系数为 99.0%, 属于干气气藏。

中深 1 井中寒武统既有油又有气, 为挥发油藏。阿瓦塔格组原油密度为 0.787 0g/cm³, 黏度为 1.213mPa·s, 含蜡量为 4.5%, 沥青质为 0.49%, 胶质为 1.04%。为低凝、低黏度、低含量原油。在原油族组分上, 饱和烃含量为 83.03%, 非烃+沥青质含量中等为 9.3%。全油色谱为前峰型, 主峰碳为 nC₈, 轻组分保留完整。天然气以烃类气体为主, 甲烷含量占 68.6%, 烃类气体干燥系数平均为 77.8%, 属于湿气。非烃气体中 CO₂ 含量较高, 达 10.9%, N₂ 含量平均为 0.795%[35]。

尽管中深 1 井中下寒武统现今储层温度在 160~165℃ 之间, 在地质历史时期, 寒武系储层曾经

历了两次较高的地温期, 一是奥陶纪, 地温梯度可达 35~40℃/km, 二是二叠纪, 地温梯度高达 34~38℃/km, 塔中隆起塔参 1 井古地温研究表明, 中寒武统在海西晚期古地温接近于 180℃, 下寒武统超过 180℃[36]。而寒武系油藏多为加里东期早期成藏的产物。中深 1 井中寒武统挥发性油藏的存在为塔里木盆地寒武系原油在接近 180℃ 仍为独立油相存在这一结论提供了有力证据。

4 结论

(1) 塔里木盆地塔河油田不同类型海相原油裂解过程能生成很高的总气态烃产率和大量的 C₂—C₅ 产率。其中高蜡原油具有最大的生气产率和 C₂—C₅ 产率。不同类型海相原油裂解生烃曲线变化特征一致, 随着热解温度的增高, 甲烷产率不断增加, C₂—C₅ 产率呈现先增加后降低的趋势。

(2) 塔里木盆地塔河油田不同类型海相原油裂解生成的气态烃碳同位素均呈现 δ¹³C₁ < δ¹³C₂ < δ¹³C₃ 的正碳同位素分布特征, 热解温度大于 420℃ 以后原油热解气 δ¹³C₂ 值、δ¹³C₃ 值均随温度的升高而加大。在 3 个样品中, T740 井稠油裂解气甲烷碳同位素具有最小的分布范围。

(3) 在频率因子为 1.78 × 10¹⁴ s⁻¹ 的前提下, 3 个原油气体质量产率的活化能分布较窄, 范围为 56~66kcal/mol。相比较而言, 稠油总气体质量产率活化能分布范围最宽, 主频活化能最低。

(4) 使用 Kinetic 软件计算表明, 在一般的地质条件下, 塔河原油作为独立油相存在的地质温度范围为 178~206℃。中深 1 井中寒武统挥发性油藏的存在证实了这一结论。

致谢: 本研究得到中国科学院广州地球化学研究所刘金钟研究员、田辉博士、潘长春研究员的指导和帮助, 在此表示真挚的感谢。

参考文献 (References):

- [1] Mango F D. The stability of hydrocarbons under the time-temperature conditions of petroleum genesis[J]. Nature, 1991, 352 (11): 146-148.
- [2] Hayes J M. Stability of petroleum[J]. Nature, 1991, 352(11): 108-109.
- [3] Quigley T M, Mackenzie A S. The temperature of oil and gas formation in the sub-surface[J]. Nature, 1988, 333(9): 549-552.
- [4] McNeil R I, BeMent W O. Thermal stability of hydrocarbon: Laboratory criteria and field example[J]. Energy & Fuel,

- 1996, 10(1):60-67.
- [5] Brigaud F. HP-HT Petroleum System Prediction from Basin to Prospect Scale[R]. Project OG/211/94FR/UK, Commission of the European Community, Directorate General for Energy, Brussels, 1998.
- [6] Pepper A S, Dodd T A. Simple kinetic models of petroleum formation, Part II: Oil-gas cracking[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1995, 12(3):321-340.
- [7] Schenk H J, Primio R Di, Horsfield B. The conversion of oil into gas in petroleum reservoirs. Part I: Comparative kinetic investigation of gas generation from crude oils of lacustrine, marine and fluviodeltaic origin by programmed-temperature closed-system pyrolysis[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 26(7):467-481.
- [8] Wang Yunpeng, Wang Zhaoyun, Zhao Changyi, *et al.* Kinetics of hydrocarbon gas generation from marine kerogen and oil: Implications for the origin of natural gases in the Hetianhe gasfield, Tarim Basin, NW China[J]. *Journal of Petroleum Geology*, 2007, 30(4):339-356.
- [9] Wang Yunpeng, Zhang Shuichang, Wang Feiyu, *et al.* Thermal cracking history by laboratory kinetics simulation of Paleozoic oil in eastern Tarim Basin, NW China, implications for the occurrence of residual oil reservoirs[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 36(12):1803-1815.
- [10] Tian Hui, Wang Zhaoming, Xiao Zhongyao, *et al.* Oil-cracking into gases: Kinetic modeling and geological significance[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(22):2673-2770. [田辉, 王招明, 肖中尧, 等. 原油裂解成气动力学模拟及其意义[J]. *科学通报*, 2006, 51(15):1821-1827.]
- [11] Li Xianqing, Yang Yunfeng, Tian Hui, *et al.* Study on kinetic parameters of crude oil cracking gas and its application[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2012, 30(6):1156-1164. [李贤庆, 仰云峰, 田辉, 等. 原油裂解成气动力学参数及其应用研究[J]. *沉积学报*, 2012, 30(6):1156-1164.]
- [12] Li Xianqing, Yang Yunfeng, Tian Hui, *et al.* Kinetics of natural gas generation of Mandong 1 gas pool in Tarim Basin[J]. *Journal of Oil and Gas Technology*, 2010, 32(5):49-55. [李贤庆, 仰云峰, 田辉, 等. 塔里木盆地满东 1 气藏天然气生成动力学研究[J]. *石油天然气学报*, 2010, 32(5):49-55.]
- [13] He Kun, Zhang Shuichang, Mi Jingkui. Research on the kinetics and controlling factors for oil cracking[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2011, 22(2):211-218. [何坤, 张水昌, 米敬奎. 原油裂解的动力学及控制因素研究[J]. *天然气地球科学*, 2011, 22(2):211-218.]
- [14] Zhu Guangyou, Yang Haijun, Su Jin, *et al.* True exploration potential of marine oils in the Tarim Basin[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2012, 28(3):1333-1347. [朱光有, 杨海军, 苏劲, 等. 塔里木盆地海相石油的真实勘探潜力[J]. *岩石学报*, 2012, 28(3):1333-1347.]
- [15] Fabuss B M, Smith J O, Satterfield C N. Thermal cracking of pure saturated hydrocarbons[C]//McKetta J J. *Advances in Petroleum Chemistry and Refining*. New York: Interscience, 1964:157-201.
- [16] Behar F, Vandenbroucke M. Experimental determination of the rate constants of the nC_{25} thermal cracking at 120, 400 and 800 bar: Implications for high pressure/high temperature prospect[J]. *Energy & Fuel*, 1996, 10(4):932-940.
- [17] Jackson K J, Burnham A K, Braun R L, *et al.* Temperature and pressure dependence of n-hexadecane cracking [J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 23(10):941-953.
- [18] Al Darouich T, Behar F, Largeau C. Pressure effect on the thermal cracking of light aromatic fraction of Safaniya crude oil-Implications for deep prospects[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(9):1155-1169.
- [19] Behar F, Budzinski H, Vandenbroucke M, *et al.* Methane generation from oil cracking of 9-methylphenanthrene cracking and comparison with other pure compounds and oil fractions [J]. *Energy & Fuel*, 1999, 13(2):471-481.
- [20] Datriquelongue C, Behar F, Budzinski H, *et al.* Thermal stability of dibenzothiophene in closed system pyrolysis: Experimental study and kinetic modeling[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(1):98-116.
- [21] Kuo L C, Michael G R. A multicomponent oil-cracking kinetics model for modeling preservation and composition of reservoir[J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 21(8/9):911-925.
- [22] Domine F, Dessort D, Brevart O. Towards a new method of geochemical kinetic modeling: Implication for the stability of crude oils[J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 28(9/10):597-612.
- [23] Donime F, Bounaceur R, Scacchi G, *et al.* Up to what temperature is petroleum stable? New insights from a 5200 free radical reactions model[J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(12):1487-1499.
- [24] Tian Hui, Xiao Xianming, Li Xianqing, *et al.* Comparison of gas generation and carbon isotope fractionation of methane from marine kerogen- and crude oil-cracking gases [J]. *Geochimica*, 2007, 36(1):71-77. [田辉, 肖贤明, 李贤庆, 等. 海相干酪根与原油裂解气甲烷生成及碳同位素分馏的差异研究[J]. *地球化学*, 2007, 36(1):71-77.]
- [25] Wang Yunpeng, Tian Jin. Review of oil cracked gas formation, identification and migration[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2007, 18(2):235-244. [王云鹏, 田静. 原油裂解气的形成、鉴别与运移研究综述[J]. *天然气地球科学*, 2007, 18(2):235-244.]
- [26] Geng Xinhua, Geng Ansong. Kinetic simulating experiment on secondary thermal cracking of the bitumen generated from marine carbonate rock[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2008, 19(5):695-670. [耿新华, 耿安松. 源自海相碳酸盐岩烃源岩原油裂解成气的动力学研究[J]. *天然气地球科学*, 2008, 19(5):695-700.]
- [27] Waples D W. The kinetics of in-reservoir oil destruction and gas formation: constraints from experimental and empirical data, and from thermodynamics [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(6):553-575.

- [28] Claypool G E, Mancini E A. Geochemical relationships of petroleum in Mesozoic reservoirs to carbonate source rocks of Jurassic Smackover Formation, southwestern Alabama[J]. AAPG Bulletin, 1989, 73(7): 904-924.
- [29] Qu Jiayan, Wang Zhenping, Fu Xiaotai, *et al.* The chemical kinetic study of thermo-destruction of oil pool[J]. Hebei University Technology, 2003, 32(4): 35-40. [曲佳燕, 王振平, 付晓泰, 等. 油藏热破坏的化学动力学定量研究[J]. 河北工业大学学报, 2003, 32(4): 35-40.]
- [30] Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz J L, *et al.* Experimental simulation in a confined system and kinetic modeling of kerogen and oil cracking[J]. Organic Geochemistry, 1992, 19(1-3): 173-189.
- [31] Horsfield B, Schenk H J, Mills N, *et al.* Closed-system programmed-temperature pyrolysis for simulating the conversion of oil to gas in a deep petroleum reservoir[J]. Organic Geochemistry, 1992, 19(1-3): 191-204.
- [32] Hill R J, Tang Tongchun, Kaplan I R. Insights into oil cracking based on laboratory experiments[J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(12): 1651-1672.
- [33] McCain Jr, W D, Bridges B. Volatile oils and retrograde gas-What's the difference[J]. Petroleum Engineer International, 1994, 66(1): 35-36.
- [34] Hunt J M. Petroleum Geochemistry and Geology[M]. 2nd ed. New York: W H Freeman and Company, 1996: 35-66.
- [35] Wang Zhaoming, Xie Huiwen, Chen Yongquan, *et al.* Discovery and exploration of Cambrian subsalt dolomite original hydrocarbon reservoir at Zhongshen-1 well in Tarim Basin[J]. China Petroleum Exploration, 2014, 19(2): 1-13. [王招明, 谢会文, 陈永权, 等. 塔里木盆地中深1井寒武系盐下白云岩原生油气藏的发现与勘探意义[J]. 中国石油勘探, 2014, 19(2): 1-13.]
- [36] Wang Feiyu, Zhang Shuichang, Zhang Baoming, *et al.* Maturity and its history of Cambrian marine source rocks in the Tarim Basin[J]. Geochimica, 2003, 32(5): 461-468. [王飞宇, 张水昌, 张宝明, 等. 塔里木盆地寒武系海相烃源岩有机质成熟度及演化史[J]. 地球化学, 2003, 32(5): 461-468.]

Kinetics of Oil-cracking of Different Types of Marine Oils from Tahe Oilfield, Tarim Basin, NW China

MA An-lai

(*Exploration & Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100083, China*)

Abstract: The C₁-C₅ gas generation, carbon isotope ratios during cracking of heavy, normal and high-waxy marine oils from Tahe Oilfield, Tarim Basin, NW China, were described with closed-gold tube under high pressure. Three types of oil have similar gas-generation process, with C₁ yield increasing with pyrolytic temperature and C₂-C₅ yield increasing at first then decreasing with the temperature. Heavy-waxy oil has the highest C₁-C₅ yield of 510mg/g_油, whereas heavy oil has the lowest C₁-C₅ yield of 316mg/g_油. The δ¹³C₁ value was light at first, but gradually became heavier with the increase of pyrolytic temperature. However, the δ¹³C₂ and δ¹³C₃ values gradually became heavier when the temperature was greater than 420°C. Using kinetics software, the kinetic parameters of C₁-C₅ of different type of marine oils were calculated. With the frequency factor of about 1.78×10¹⁴s⁻¹, the distribution of the activation energy of C₁-C₅ mass formation was relatively narrow, with the range from 56 to 66kcal/mol. Among the three types of oil, heavy oil has the widest activation energy distribution, with the lowest major frequency of activation energy. Based on the kinetic parameters, in combination with the fractional conversion(C) of oil to gas, the maximum temperature at which oil can be preserved as a separate oil phase varies from about 178°C at geological slow heating rates to 206°C at geological fast heating rates. The existence of Middle Cambrian volatile reservoir of well Zhongshen 1 from Tazhong Uplift provided a strong evidence for the conclusion.

Key words: Oil-cracking; Kinetics; Oil stability; Marine oil; Heavy oil; Normal oil; High-waxy oil; Tarim Basin